

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

12 JUL 2001

Fait à Paris, le _____

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75000 PARIS cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30
<http://www.inpi.fr>



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2


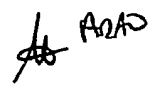
Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

REMISE DES PIÈCES 02.06.00 DATE LIEU 77 N° D'ENREGISTREMENT 0007121 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI - 2 JUIN 2000		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE 1 et 4 avenue de Bois Préau 92852 Rueil Malmaison cedex	
Vos références pour ce dossier (facultatif) FL/CLN			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	N°
Demande de brevet initiale		N°	Date
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE ET DISPOSITIF DE REGENERATION D'ABSORBANTS USES ISSUS DU TRAITEMENT DES FUMÉES DE GENERATEURS THERMIQUES			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE	
Prénoms			
Forme juridique		Organisme Professionnel	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	1 et 4 avenue de Bois Préau	
	Code postal et ville	92852	Rueil Malmaison cedex
Pays		France	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		01 47 52 60 00	
N° de télécopie (facultatif)		01 47 52 70 03	
Adresse électronique (facultatif)			

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES 02.06.00 DATE LIEU 99 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI 0007121		Réservé à l'INPI	
Vos références pour ce dossier : (facultatif)		FL/CLN	
6 MANDATAIRE			
Nom		ELMALEH	
Prénom		Alfred	
Cabinet ou Société		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	1 et 4 avenue de Bois Préau	
	Code postal et ville	92852	Rueil Malmaison cedex
N° de téléphone (facultatif)		01 47 52 60 00	
N° de télécopie (facultatif)		01 47 52 70 03	
Adresse électronique (facultatif)			
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Alfred ELMALEH Chef du Département Brevets (N° 422-5/PP.253)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI  	



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1./1..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 W /260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		FL/CLN	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		000712.1	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCÉDE ET DISPOSITIF DE REGENERATION D'ABSORBANTS USES ISSUS DU TRAITEMENT DES FUMÉES DE GENERATEURS THERMIQUES			
LE(S) DEMANDEUR(S) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		LEBAS	
Prénoms		Etienne	
Adresse	Rue	1, impasse Saint Sulpice	
	Code postal et ville	92500	Rueil Malmaison
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		MARTIN	
Prénoms		Gérard	
Adresse	Rue	La Petite Colline 63 Chemin de Putet	
	Code postal et ville	69230	Saint Genis Laval
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		STREICHER	
Prénoms		Christian	
Adresse	Rue	10 rue Massena	
	Code postal et ville	92500	
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Alfred ELMALEH, Chef du Département Brevets, N° 422-5/PP.253			

DOCUMENT COMPORTANT DES MODIFICATIONS

PAGE(S) DE LA DESCRIPTION OU DES REVENDEICATIONS OU PLANCHE(S) DE DESSIN			R.M.*	DATE DE LA CORRESPONDANCE	TAMPON DATEUR OU CORRECTEUR
Modifiée(s)	Supprimée(s)	Ajoutée(s)			
114 à 16			RM	23/8/2000	BS - 12 SEP 2000

Un changement apporté à la rédaction des revendications d'origine, sauf si celui-ci découle des dispositions de l'article R.612-36 du code de la Propriété Intellectuelle, est signalé par la mention «R.M.» (revendications modifiées).

La présente invention concerne le domaine de la combustion et plus particulièrement celui de la régénération des absorbants utilisés pour traiter les produits issus de la combustion.

- 5 Le brevet français FR-2 636 720, déposé au nom de la demanderesse divulgue une chaudière dans laquelle des agents désulfurants sont injectés dans une zone spécifique, dite chambre de désulfuration, intercalée entre la chambre de combustion et la zone de récupération de chaleur par échange convectif. Les agents désulfurants prévus dans cette installation sont
- 10 préférentiellement des absorbants calciques non régénérables, tels que chaux ou calcaires, ou encore des résidus industriels à forte teneur en carbonate de calcium (écumes de sucrerie, écumes de papeterie, etc...).

- Différents perfectionnements ont été apportés à ce type de chaudières afin d'en augmenter le rendement thermique tout en ayant le
- 15 rendement le plus élevé possible pour le piégeage des oxydes de soufre notamment.

- Un perfectionnement, illustré dans le brevet français FR-2 671 855, a consisté à utiliser des absorbant dits "régénérables" qui sont régénérés dans un régénérateur placé en aval de la chaudière, après le dépoussiéreur final.
- 20 Ce perfectionnement, qui conserve les avantages des installations utilisant des absorbants non régénérables, notamment au plan de la désulfuration, permet en outre de limiter très sensiblement les quantités d'absorbant usé à mettre en décharge, ce qui est très favorable à la qualité de l'environnement. De plus, la diminution très importante des quantités d'absorbant usé à
- 25 éliminer permet d'envisager des traitements d'inertage à des coûts non prohibitifs.

Dans l'installation qui vient d'être décrite, il est suggéré que la régénération de l'absorbant puisse s'effectuer grâce à un lit fluidisé ou éventuellement à l'aide d'un four tournant.

Un perfectionnement, illustré dans le brevet français FR-2 730 424,
5 propose de réaliser la régénération en même temps que la filtration de l'absorbant usé, dans un réacteur unique.

Les procédés décrits ci-dessus proposent d'utiliser comme gaz de régénération un composé hydrogéné ou hydrocarboné ayant un nombre de carbone total inférieur à 10 tel que l'hydrogène, le méthane, l'éthane, le
10 propane, l'isobutane et/ou un mélange desdits gaz. L'hydrogène est le gaz de régénération qui convient le mieux car il conduit au cokage le plus faible de l'absorbant. Toutefois son approvisionnement sur le site industriel, en raffinerie par exemple, peut poser problème. En effet, l'hydrogène n'est pas toujours disponible en quantité suffisante dans les raffineries, en particulier
15 lorsque les opérations de conversion et d'hydrosulfuration y sont importantes.

Par ailleurs les deux inventions précitées qui prévoient une régénération de l'absorbant nécessitent des équipements spécifiques coûteux et nombreux liés à l'étape de régénération.

20 La présente invention permet de supprimer des inconvénients et composants des installations antérieures tout en conservant un même rendement de régénération.

La régénération d'un absorbant de désulfuration par de l'hydrogène sulfuré a également été proposée dans le brevet
25 FR 2 587236. Par contre, aucun moyen de mise en œuvre de la réaction n'a été évoqué dans ce brevet.

La présente invention permet ainsi en proposant la combustion partielle du gaz de régénération en amont de la régénération et en combinant la réaction de régénération grâce à un moyen de combustion, comme par exemple un brûleur, situé de préférence à proximité de la zone
5 de régénération et la filtration de l'absorbant, de minimiser le nombre d'équipements nécessaires à l'étape de régénération. La proximité des moyen de préchauffage et de la zone de régénération/filtration permet en outre de limiter la manipulation et le transport des fumées corrosives contenant par exemple du sulfure d'hydrogène.

10 Elle permet en outre d'utiliser un gaz de régénération aisément disponible sur le site.

Par ailleurs la nature même du gaz de régénération permet d'augmenter le taux de conversion de la réaction de régénération, comme il sera explicité ci-après.

15 D'autre part, aucun recyclage du gaz de régénération n'est nécessaire de sorte que tous les composants liés audit recyclage peuvent être supprimés.

Ainsi, la présente invention a pour objet un procédé de régénération d'absorbant usé issu d'une zone de désulfuration ou de tout gaz contenant
20 des oxydes de soufre dans lequel on réalise une combustion partielle d'un gaz de régénération en amont de ladite régénération, la régénération étant simultanée à un filtrage dudit absorbant en atmosphère réductrice et les produits de ladite combustion partielle étant mélangés avec l'absorbant usé avant l'étape de régénération-filtration.

Selon une autre caractéristique, le procédé consiste à mélanger un gaz de régénération additif pendant l'étape de régénération-filtration.

Préférentiellement, ledit gaz de régénération comprend de l'hydrogène sulfuré.

- 5 Avantageusement, il comprend, seul ou avec de l'hydrogène sulfuré, un hydrocarbure. L'introduction d'une fraction hydrocarbure dans le gaz de régénération permet l'augmentation sensible du dégagement d'hydrogène lors de l'oxydation partielle dudit gaz et favorise ainsi de manière
10 avantageuse la régénération de l'absorbant. L'hydrocarbure utilisé est par exemple le méthane. Il est également possible selon l'invention d'opérer avec un gaz hydrocarbure tel le méthane dont au moins une fraction est
15 préalablement partiellement oxydé avant mise en contact avec l'absorbant usé, et qui va ainsi générer un mélange CO /H₂/CO₂/H₂O moins cokant pour l'absorbant que l'hydrocarbure seul.

- 15 Par ailleurs, les gaz issus de l'étape de régénération-filtration peuvent être refroidis.

 Additionnellement, les gaz refroidis peuvent être envoyés vers une unité Claus.

- 20 Selon une caractéristique de l'invention, l'absorbant régénéré issu de l'étape de régénération-filtration est mélangé avec un gaz porteur puis envoyé vers une unité de stockage.

 Conformément à une autre caractéristique de l'invention, l'absorbant régénéré est mélangé avec un gaz porteur puis envoyé vers une zone de désulfuration.

- 25 Il est connu d'utiliser comme catalyseur de la régénération les métaux nobles du groupe VIII, qui sont non seulement des promoteurs de captation

du dioxyde de soufre par les absorbants solides à base, par exemple, d'oxyde de magnésium, mais également des catalyseurs de la réaction de régénération des absorbants, comme par exemple la réduction du sulfate de magnésium en oxyde de magnésium.

- 5 Si les métaux du groupe du platine ont pour avantage leur forte activité catalytique, il est connu de l'homme du métier que la dite activité diminue en raison de la dégradation d'un tel catalyseur à haute température (supérieure à environ 900°C). Parmi les causes les plus couramment citées pour cette dégradation des performances, le frittage du support ainsi que le
- 10 frittage de la phase active et/ou son encapsulation par le support font partie de celles les plus couramment citées. Il est également connu que l'activité catalytique d'un catalyseur à base de palladium oscille entre 800 et 1000°C en raison de l'équilibre suivant :



- 15 Il a été trouvé selon la présente invention que l'oxyde de cuivre et de façon préférée l'oxyde de cérium présentaient une durée de vie très supérieure à celle des catalyseurs utilisés dans l'art antérieur dans les conditions de température de ladite régénération. De manière surprenante, il a été découvert que l'oxyde de cuivre et/ou l'oxyde de cérium sont
- 20 également non seulement des promoteurs de captation du dioxyde de soufre par les absorbants solides à base, par exemple, d'oxyde de magnésium, mais également des catalyseurs de la réaction de régénération des absorbants comme par exemple la réduction du sulfate de magnésium en oxyde de magnésium.
- 25 Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, la régénération est donc effectuée en présence d'un catalyseur.

Le catalyseur utilisé pour la dite étape de régénération peut comprendre de l'oxyde de cuivre et de façon préférée de l'oxyde de cérium.

Avantageusement, l'absorbant usé peut être traité avant son mélange avec le gaz de régénération. Ce traitement peut consister en un fractionnement, réalisé par exemple à l'aide d'un cyclone en au moins deux fractions, certaines desdites fractions étant riches en catalyseur, les autres étant pauvres en catalyseur. Lesdites fractions riches en catalyseur sont préférentiellement recyclées vers une zone de désulfuration, et lesdites fractions pauvres en catalyseur sont soit directement envoyées vers la zone de régénération, soit avantageusement séparées en deux flux, l'un étant recyclé vers une zone de désulfuration, l'autre étant envoyé vers la zone de régénération.

En outre, l'absorbant usé peut-être stocké provisoirement avant d'être mélangé avec le gaz de régénération.

L'invention a par ailleurs pour objet un dispositif de régénération d'absorbant usé issu du traitement des fumées d'un générateur thermique comprenant un moyen de régénération opérant en atmosphère réductrice par mise en contact d'un gaz de régénération avec l'absorbant usé, associé à un moyen de filtration, ledit moyen comprenant une entrée pour l'absorbant usé, une sortie pour les gaz, une sortie pour l'absorbant régénéré.

De façon caractéristique, le dispositif comprend, en outre un moyen de combustion partielle du gaz de régénération et un moyen de mélange du gaz de régénération avec l'absorbant usé, placés en amont de l'entrée d'absorbant usé dans le moyen de régénération.

Par ailleurs, le moyen de régénération peut comprendre une entrée additionnelle pour un gaz de régénération.

En outre, le dispositif comprend un moyen de refroidissement des gaz sortant du moyen de régénération, dont l'entrée est reliée à la sortie des gaz.

De façon spécifique, le moyen de refroidissement peut comprendre une sortie reliée à une entrée d'une unité Claus.

5 De façon avantageuse, le dispositif selon l'invention comprend en outre un moyen de filtration destiné à séparer l'absorbant usé des effluents à basse température ($T < 500^{\circ}\text{C}$) et avant leur entrée dans le moyen de régénération-filtration, ledit moyen étant disposé en amont du moyen de régénération relativement au sens d'écoulement de l'absorbant.

10 De façon particulière, le dispositif selon l'invention comprend un moyen destiné à stocker l'absorbant usé, disposé en amont de l'entrée d'absorbant usé dans le moyen de régénération.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de la présente invention apparaîtront mieux à la lecture de la description qui va suivre, faite
15 à titre illustratif et nullement limitatif en référence à l'unique figure annexée.

Sur cette figure, la référence 1 indique un dépoussiéreur à travers lequel sont filtrées les fumées de sortie d'une chaudière ou d'un four ou encore d'un générateur thermique quelconque qui, spécifiquement, brûle des combustibles liquides ou gazeux soufrés.

20 La sortie d'une chaudière telle que décrite dans la demande de brevet FR 2 671 855 peut ainsi constituer l'entrée de l'élément filtrant 1. La sortie de tout autre moyen générant des effluents pollués et équipé des mêmes moyens de désulfuration des fumées peut bien entendu constituer l'entrée de l'élément 1.

25 Le dépoussiéreur 1, non indispensable toutefois au bon fonctionnement de l'invention, permet de réaliser une première séparation

entre les fumées qui sortent par une cheminée 2, et l'absorbant usé ayant capté les oxydes de soufre.

Ainsi, l'absorbant usé est évacué gravitairement du moyen de filtration 1 par des lignes spécifiques 3 et 4. Des vannes 5 et 6 ou tout autre moyen équivalent placé sur les lignes 3 et 4 peuvent permettre de stocker temporairement l'absorbant usé dans l'élément 1. Une seule ligne d'évacuation 4 de l'absorbant usé peut être prévue sans sortir du cadre de l'invention.

En aval des moyens de vannage 5 et 6 un fluide porteur peut être mélangé à l'absorbant usé afin d'assurer son transport pneumatique. Selon un mode de réalisation de l'invention une des lignes d'évacuation de l'absorbant usé (ligne 3) est utilisée pour recycler une partie de l'absorbant vers la chaudière. Dans tous les cas une ligne 4 est prévue pour transporter tout ou partie de l'absorbant vers une trémie de stockage 9 qui sert de tampon pour découpler le fonctionnement du régénérateur de celui du générateur thermique. Cette trémie sert aussi à augmenter l'étanchéité entre le circuit des fumées, oxydant, et celui du gaz de régénération (réducteur), en évitant le passage de l'un à l'autre. On renforce ainsi la sécurité du dispositif en évitant les risques d'auto-inflammation ou d'explosion.

Le gaz de transport dans la ou les lignes 3, 4 peut être de l'air ou un gaz à faible teneur ou sans oxygène, comme des fumées, de façon à éviter la présence d'oxygène dans la trémie 9. Ceci permet d'éviter d'éventuels risques de combustion ou d'explosion si malencontreusement des gaz de régénération venaient à pénétrer dans ladite trémie 9. Ladite trémie 9 est préférentiellement prévue, mais non obligatoirement.

L'absorbant usé sort de la trémie 9 par une ligne 10 qui comporte par exemple une écluse rotative ou un moyen de vannage 11 et il est envoyé par

transport pneumatique vers un réacteur-filtre 12. Le gaz utilisé pour le transport de l'absorbant usé est préférentiellement constitué du gaz de régénération, amené par une ligne 13 qui débouche dans la ligne 11. Ce gaz dit de régénération qui est à une température comprise entre 700 et 1500°C, et de préférence entre 900 et 1100°C, est obtenu préférentiellement par combustion partielle d'H₂S dans un brûleur 14 placé sur la ligne 13. La chaleur sensible du gaz dans la ligne 13 suffit à chauffer l'absorbant usé avant son introduction dans le réacteur-filtre 12. Selon un autre mode de réalisation possible, l'absorbant usé peut être mélangé au gaz de régénération à l'entrée du réacteur-filtre. C'est par exemple le cas quand la ligne de liaison 13 entre le dispositif de combustion partielle du gaz de régénération 14 et le réacteur-filtre 12 est réduite à sa plus simple expression. Cette configuration permet de limiter les pertes thermiques par les parois et conduit à améliorer la performance énergétique globale de l'installation. Toujours avec ce même souci de réduire les pertes thermiques, on peut aussi mélanger l'absorbant usé et le gaz de régénération directement à l'intérieur du réacteur-filtre. Dans ce cas, le réacteur-filtre comprend une première zone de mélange alimentée par deux circuits distincts d'absorbant usé et de gaz de régénération ; cette première zone de mélange étant suivie par les éléments filtrants proprement dit.

L'essentiel de l'absorbant usé, entraîné par le gaz de transport, adhère aux éléments filtrants du réacteur-filtre 12 où il constitue un gâteau. Ce gâteau peut être régulièrement décolmaté à l'aide d'un dispositif 15 qui crée momentanément une contre-pression en aval des éléments filtrants grâce à une injection brutale d'une certaine quantité de gaz de régénération ou d'un gaz neutre tel que de l'azote. De façon préférentielle, le réacteur-filtre est constitué de plusieurs compartiments, chaque compartiment comprenant un ou plusieurs éléments filtrants. Avec cette configuration, on peut procéder au décolmatage des compartiments l'un après l'autre et non

simultanément. Les à-coups sont ainsi minimisés ; ce qui améliore la stabilité de l'unité et facilite sa conduite.

Le décolmatage fait tomber le gâteau dans la partie basse du réacteur-filtre 12 où se constitue une accumulation.

- 5 Du gaz de régénération frais peut éventuellement être introduit dans la partie basse du réacteur-filtre 12 par une ligne spécifique 16. Il se constitue ainsi un pseudo lit fluidisé dans lequel se poursuit la réaction de régénération.

- 10 Le gaz de régénération sort du réacteur-filtre 12 par une ligne 17. Une partie de la chaleur sensible de ce gaz est récupérée dans un échangeur de chaleur 18 disposé sur la ligne 17. Cette chaleur peut par exemple servir à générer de la vapeur d'eau utilisée sur le site. L'échangeur de chaleur 18 peut avantageusement être équipé d'un moyen de récupération de soufre liquide, soufre liquide qui s'est formé lors de l'étape de combustion partielle
15 du gaz de régénération et lors de la régénération de l'absorbant. Le soufre liquide est évacué par une ligne non représentée sur la figure, et va rejoindre par exemple le circuit d'une unité Claus.

- 20 Le gaz de régénération peut être repris en sortie de l'échangeur 18 par une ligne 19 pour être envoyé vers une unité Claus. Compte tenu de sa composition, le gaz de régénération peut être introduit directement au niveau du premier condenseur à soufre de l'unité Claus (non représentée).

- 25 Ainsi, la présente invention permet d'utiliser comme gaz de régénération de l'hydrogène sulfuré toujours présent en quantité importante dans les raffineries, et normalement traité dans une unité Claus pour être converti en soufre.

La présente invention permet donc d'augmenter la capacité de traitement de l'unité Claus en utilisant une partie de l'hydrogène sulfuré destiné à l'unité Claus pour la régénération de l'absorbant usé.

L'absorbant régénéré est évacué en partie basse du réacteur-filtre 12, par une ligne 20 qui comprend par exemple une écluse rotative et un éjecteur. Un gaz de transport pneumatique, via une ligne 21, débouche dans la ligne 20. L'absorbant régénéré peut par exemple être transporté vers la zone de désulfuration d'une chaudière ou bien vers un stockage temporaire.

Un effet bénéfique lié à l'invention est obtenu grâce à la combustion partielle de l'hydrogène sulfuré contenu dans le gaz de régénération : la formation d'hydrogène par dissociation lors de la combustion de l'H₂S permet d'enrichir le gaz de régénération en H₂ ce qui permet d'augmenter le taux de conversion de la réaction de régénération.

D'autre part, le recyclage du gaz de régénération n'est plus nécessaire, ce qui permet de supprimer certains constituants tels qu'un ventilateur de tirage. En effet, l'effluent gazeux issu de la régénération de l'absorbant peut être envoyé vers une unité Claus en amont ou en aval du premier condenseur.

Un exemple quantifié de mise en œuvre de l'invention va maintenant être décrit en relation avec le schéma de la figure annexée.

Un débit d'absorbant usé de 5094 kg/h est extrait du dépoussiéreur 1 par la ligne 4. Cet absorbant a un taux de sulfatation massique de 58 % et une température de 180°C. Il est envoyé par transport pneumatique dans la trémie 9 en utilisant comme fluide de transport 5100 kg/h de fumées désulfurées.

Un débit d'H₂S de 3510 kg/h est introduit dans le brûleur 14 où il est partiellement oxydé par un débit d'air de 4000 kg/h. Les fumées obtenues sont évacuées par la ligne 13. Elles sont à une température de 1128°C et contiennent 15 % poids d'H₂S, 0,4% poids d'H₂, 1,2 % poids de SO₂ et 29% poids de soufre. Ces fumées sont mélangées à l'absorbant usé extrait de la trémie 9 par la ligne 11 et introduite dans le réacteur-filtre 12. La température d'entrée dans le réacteur est de 790°C.

L'absorbant régénéré est extrait du réacteur-filtre 12 par la ligne 20. Cet absorbant a un débit de 3900 kg/h, un taux de sulfatation de 26% et une température de 680°C.

Le gaz ayant servi à la régénération est extrait du réacteur-filtre 12 par la ligne 17. Il est refroidi à 350°C par l'échangeur 18. Ce gaz a un débit de 8700 kg/h et contient 12 % poids de SO₂, 12,7 % poids d'H₂S et 25,4 % poids de soufre.

De façon connue, le gaz de régénération et l'absorbant usé doivent être portés à une température comprise entre 600°C et 1000°C pour permettre la réaction de régénération. Dans l'art antérieur, le chauffage est effectué au moyen d'un échangeur suivi d'un four. De façon avantageuse, selon la présente invention, le chauffage du gaz de régénération est assuré par une combustion partielle d'hydrogène sulfuré qui permet de porter le gaz de régénération à une température supérieure à 1000°C. Le chauffage de l'absorbant usé est obtenu par mélange du gaz et de l'absorbant avant introduction dans l'unité de régénération. Ce moyen de chauffage permet donc de supprimer deux équipements coûteux du circuit de régénération : l'échangeur et le four de préchauffage.

Cet avantage économique est tout à fait intéressant d'autant qu'il n'est pas réalisé au détriment du rendement de régénération ou de tout autre paramètre de fonctionnement de l'installation.

REVENDECATIONS

- 1) Procédé de régénération d'absorbant usé issu d'une zone de désulfuration ou de tout gaz contenant des oxydes de soufre, caractérisé en ce qu'il consiste à réaliser une combustion partielle d'un gaz de régénération en amont de ladite régénération, en ce que ladite régénération est simultanée à un filtrage dudit absorbant en atmosphère réductrice, et en ce que les produits de ladite combustion partielle sont mélangés avec l'absorbant usé avant l'étape de régénération-filtration.
- 2) Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il consiste en outre à mélanger un gaz de régénération additif pendant l'étape de régénération-filtration.
- 3) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que ledit gaz de régénération comprend de l'hydrogène sulfuré et/ou un hydrocarbure.
- 4) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les gaz issus de l'étape de régénération-filtration sont refroidis.
- 5) Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que les gaz refroidis sont envoyés vers une unité Claus.
- 6) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'absorbant régénéré issu de l'étape de régénération-filtration est mélangé avec un gaz porteur puis envoyé vers une unité de stockage.

7) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'absorbant régénéré est mélangé avec un gaz porteur puis envoyé vers une zone de désulfuration.

8) Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la régénération est effectuée en présence d'un catalyseur.

9) Procédé selon la revendication 10 caractérisé en ce que le catalyseur utilisé pour la dite étape de régénération comprend de l'oxyde de cuivre et/ou de l'oxyde de cérium.

10) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'absorbant usé est fractionné avant son mélange avec le gaz de régénération en au moins deux fractions, certaines desdites fractions étant riches en catalyseur, les autres étant pauvres en catalyseur.

11) Procédé selon la revendication 13 caractérisé en ce que lesdites fractions riches en catalyseur sont recyclées vers une zone de désulfuration, et en ce que lesdites fractions pauvres en catalyseur sont directement envoyées vers la zone de régénération.

12) Procédé selon la revendication 13 caractérisé en ce que lesdites fractions riches en catalyseur sont recyclées vers une zone de désulfuration, et en ce que lesdites fractions pauvres en catalyseur sont séparées en deux flux, l'un étant recyclé vers une zone de désulfuration, l'autre étant envoyé vers la zone de régénération.

13) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'absorbant usé est stocké provisoirement avant d'être mélangé avec le gaz de régénération.

14) Dispositif de régénération d'absorbant usé issu d'une zone de désulfuration thermique comprenant un moyen de régénération (12) opérant

en atmosphère réductrice par mise en contact d'un gaz de régénération avec l'absorbant usé, associé à un moyen de filtration, ledit moyen (12) comprenant une entrée par l'absorbant usé, une sortie pour les gaz, une sortie pour l'absorbant régénéré, caractérisé en ce qu'il comprend en outre
5 un moyen (14) de combustion partielle du gaz de régénération et un moyen de mélange de gaz de régénération avec l'absorbant usé, placés en amont de l'entrée d'absorbant usé dans le moyen de régénération (12).

15) Dispositif de régénération selon la revendication 17, caractérisé en ce que le moyen de régénération (12) comprend en outre une entrée
10 additionnelle (16) pour un gaz de régénération.

16) Dispositif de régénération selon l'une quelconque des revendications 17 ou 18, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un moyen de refroidissement (18) des gaz sortant du moyen de régénération (12), dont l'entrée est reliée à la sortie des gaz.

15 17) Dispositif selon la revendication 19, caractérisé en ce que le moyen de refroidissement (18) comprend une sortie (19) reliée à une entrée d'une unité Claus.

19) Dispositif selon l'une quelconque des revendications 17 à 20, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un moyen de filtrage (1) destiné à
20 séparer l'absorbant usé des effluents avant leur entrée dans le moyen de régénération-filtration (12) ledit moyen (1) étant disposé en amont du moyen de régénération relativement au sens d'écoulement de l'absorbant.

19) Dispositif selon l'une quelconque des revendications 17 à 21, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un moyen (9) destiné à stocker
25 l'absorbant usé, disposé en amont de l'entrée d'absorbant usé dans le moyen de régénération (12).

REVENDECATIONS

- 5 1) Procédé de régénération d'absorbant usé issu d'une zone de désulfuration ou de tout gaz contenant des oxydes de soufre, caractérisé en ce qu'il consiste à réaliser une combustion partielle d'un gaz de régénération en amont de ladite régénération, en ce que ladite régénération est simultanée à un filtrage dudit absorbant en atmosphère réductrice, et en ce que les produits de ladite combustion partielle sont mélangés avec l'absorbant usé avant l'étape de régénération-filtration.
- 10 2) Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il consiste en outre à mélanger un gaz de régénération additif pendant l'étape de régénération-filtration.
- 15 3) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que ledit gaz de régénération comprend de l'hydrogène sulfuré et/ou un hydrocarbure.
- 4) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les gaz issus de l'étape de régénération-filtration sont refroidis.
- 20 5) Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que les gaz refroidis sont envoyés vers une unité Claus.
- 6) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'absorbant régénéré issu de l'étape de régénération-filtration est mélangé avec un gaz porteur puis envoyé vers une unité de stockage.

7) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'absorbant régénéré est mélangé avec un gaz porteur puis envoyé vers une zone de désulfuration.

8) Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la régénération est effectuée en présence d'un catalyseur.

9) Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le catalyseur utilisé pour ladite étape de régénération comprend de l'oxyde de cuivre et/ou de l'oxyde de cérium.

10) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'absorbant usé est fractionné avant son mélange avec le gaz de régénération en au moins deux fractions, certaines desdites fractions étant riches en catalyseurs, les autres étant pauvres en catalyseur.

11) Procédé selon la revendication 10 caractérisé en ce que lesdites fractions riches en catalyseur sont recyclées vers une zone de désulfuration, et en ce que lesdites fractions pauvres en catalyseur sont directement envoyées vers la zone de régénération.

12) Procédé selon la revendication 10 caractérisé en ce que lesdites fractions riches en catalyseur sont recyclées vers une zone de désulfuration, et en ce que lesdites fractions pauvres en catalyseur sont séparées en deux flux, l'un étant recyclé vers une zone de désulfuration, l'autre étant envoyé vers la zone de régénération.

13) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'absorbant usé est stocké provisoirement avant d'être mélangé avec le gaz de régénération.

14) Dispositif de régénération d'absorbant usé issu d'une zone de désulfuration thermique comprenant un moyen de régénération (12) opérant

en atmosphère réductrice par mise en contact d'un gaz de régénération avec l'absorbant usé, associé à un moyen de filtration, ledit moyen (12) comprenant une entrée par l'absorbant usé, une sortie pour les gaz, une sortie pour l'absorbant régénéré, caractérisé en ce qu'il comprend en outre
5 un moyen (14) de combustion partielle du gaz de régénération et un moyen de mélange de gaz de régénération avec l'absorbant usé, placé en amont de l'entrée d'absorbant usé dans le moyen de régénération (12).

15 15) Dispositif de régénération selon la revendication 14, caractérisé en ce que le moyen de régénération (12) comprend en outre une entrée additionnelle (16) pour un gaz de régénération.

16) Dispositif de régénération selon l'une quelconque des revendications 14 ou 15, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un moyen de refroidissement (18) des gaz sortant du moyen de régénération (12), dont l'entrée est reliée à la sortie des gaz.

15 17) Dispositif selon la revendication 16, caractérisé en ce que le moyen de refroidissement (18) comprend une sortie (19) reliée à une entrée d'une unité Claus.

20 18) Dispositif selon l'une quelconque des revendications 14 à 17, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un moyen de filtrage (1) destiné à séparer l'absorbant usé des effluents avant leur entrée dans le moyen de régénération-filtration (12) ledit moyen (1) étant disposé en amont du moyen de régénération relativement au sens d'écoulement de l'absorbant.

25 19) Dispositif selon l'une quelconque des revendications 14 à 18, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un moyen (9) destiné à stocker l'absorbant usé, disposé en amont de l'entrée d'absorbant usé dans le moyen de régénération (12).

